

## (54) MANUFACTURE OF NICKEL ELECTRODE

(11) 5-225972 (A) (43) 3.9.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 4-59662 (22) 13.2.1992

(71) HITACHI MAXELL LTD (72) HIROKAZU KIDO(2)

(51) Int. Cl<sup>s</sup>. H01M4/32,H01M4/66

**PURPOSE:** To ensure an increase in the strength of a nickel electrode without causing a drop in the utilization factor of an active material by causing paste containing the active material or the like to contain the fine grains of fluororesin, including polytetrafluoroethylene, and water soluble polymer.

**CONSTITUTION:** In manufacturing a nickel electrode by using a paste system, paste containing an active material (i.e., active material paste) is made to contain water soluble polymer, together with fine grains of fluororesin including polytetrafluoroethylene. As a result, even when the paste is strongly kneaded mechanically, the excessive fibrillation of the fluororesin including the polytetrafluoroethylene is restrained, and the occurrence of gumming can be prevented. Thus, the active material paste is kept in paste state and, therefore, an electrode base substance can be easily charged with the material. In addition, the adhesion of the fluororesin is embodied by the application of pressure after charging, so that the active materials are strongly bonded to each other, or the active material and the electrode base substance are strongly bonded to each other. Electrode strength can thereby be increased and a drop in the utilization factor of the active material can be restrained.

## (54) HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE

(11) 5-225974 (A) (43) 3.9.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 4-69910 (22) 10.2.1992

(71) FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE (72) ATSUSHI FURUKAWA

(51) Int. Cl<sup>s</sup>. H01M4/38,H01M4/26

**PURPOSE:** To lower the internal pressure of a battery with the reduction of hydrogen gas generated at the time of a charging process, and extend the service life thereof by manufacturing an electrode using hydrogen storage alloy powder available from treatment and removal of particulates with nitric acid.

**CONSTITUTION:** Alloy powder containing approximately 15% of particulates of 10 $\mu$ m or less grain size is immersed in nitric acid water solution of pertinent concentration, for example, in 0.1N nitric acid at 25°C for 15 minutes. Thereafter, colloidal supernatant is removed by a gradient method and, then, a product so obtained is washed, filtrated and dried, thereby obtaining hydrogen storage alloy powder. This powder contains only 1% of particulates of 10 $\mu$ m or less grain size, and almost all particulates initially contained are dissolved by nitric acid, or become colloidal. The colloidal particulates are separated and removed, and hydrogen storage alloy powder comprising the hydrogen storage alloy particles of 10 $\mu$ m or above grain size is obtained. Thereafter, this powder is used for a hydrogen storage electrode. A sealed storage battery using the electrode as a cathode electrode can restrain the internal pressure due to hydrogen gas generated at the time of charging, and the service life of the battery can be extended.

## (54) HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE

(11) 5-225975 (A) (43) 3.9.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 4-75114 (22) 13.2.1992

(71) FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE (72) ATSUSHI FURUKAWA

(51) Int. Cl<sup>s</sup>. H01M4/38,B22F1/00,C23G1/10,H01M4/24

**PURPOSE:** To improve initial discharge capacity, and reduce charging and discharging cycles necessary for initial activation to improve productivity by using hydrogen storage alloy particles after treatment and removal of an oxide film with hydrochloric acid.

**CONSTITUTION:** Each powder of Misch metal, nickel, cobalt and aluminum is so measured and mixed as to obtain the predetermined composition ratio, dissolved under heating by an arc melting method, and cooled, thereby forming a hydrogen storage alloy ingot. Thereafter, the ingot is pulverized to form hydrogen storage alloy powder comprising grains of 250-mesh size or less. Then, the alloy powder is immersed in hydrochloric acid having the predetermined concentration, a trace of oxide films generated on the surface of the alloy, for example, films of lanthanum oxide, lanthanum hydroxide, or the like is removed and, then, the alloy is subjected to a washing and drying process. A hydrogen storage alloy electrode comprising the hydrogen storage alloy particles after treatment and removal of the oxide film with hydrochloric acid is improved in initial discharge capacity at the time of manufacturing an H-M battery, and the number of charging and discharging cycles necessary for initial activation can be reduced, thereby enabling productivity to be improved.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-225975

(43)公開日 平成5年(1993)9月3日

(51)Int.Cl <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 4/38	A	8520-4K		
B 22 F 1/00	A			
C 23 G 1/10		7308-4K		
H 01 M 4/24	J	8520-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全3頁)

(21)出願番号 特願平4-75114	(71)出願人 000005382 古河電池株式会社 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番 1号
(22)出願日 平成4年(1992)2月13日	(72)発明者 古川 淳 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社いわき事業所内
	(74)代理人 弁理士 北村 和男

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金電極

(57)【要約】

【目的】 水素吸蔵合金を負極として用いた電池の初期活性化に要する回数を減少せしめることができる水素吸蔵合金電極を提供するにある。

【構成】 塩酸処理を施された水素吸蔵合金粒子から成る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩酸処理を施された水素吸蔵合金粒子から成る水素吸蔵合金電極。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ニッケル-水素電池などの負極に用いる水素吸蔵合金電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、水素吸蔵合金を用いた電極を二次電池の負極とし、正極には、例えばニッケル酸化物を用い、電解液としてアルカリ水溶液を用いたエネルギー密度の大きいニッケル-水素電池が提案されている。この場合の負極用の水素吸蔵合金は、例えばLaNi<sub>5</sub>系合金、MnNi<sub>5</sub>系合金などの各組成元素の複数種の金属の各粉末を所定の組成比で秤量混合し、その混合粉をアーチ溶解法により加熱溶融した後、冷却してインゴットとなし、これを機械的に粉碎して250メッシュ以下の水素吸蔵合金粉末とし得られたものである。このようにして得られた水素吸蔵合金粉末に導電剤粉と接着剤とを混ぜて合剤とし、これをニッケル金網などの多孔基板に圧着して水素吸蔵合金電極を製造し、これを負極として、密閉型ニッケル-水素電池に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の製造法で得られた水素吸蔵合金電極を構成する水素吸蔵合金は、一般に、その電池の初期活性化までに、即ち、安定した容量を取り出せる状態になるまでに数サイクルの充放電の繰り返しを必要とし、その所要サイクル回数を少なくする水素吸蔵合金電極の開発が望まれる。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の課題を解決し、上記の要望を満足した水素吸蔵合金電極を提供するもので、塩酸処理を施された水素吸蔵合金粒子から成る。

【0005】

【作用】 本発明の水素吸蔵合金電極は、その主体を構成する水素吸蔵合金の粒子は、既に塩酸処理によってその表面の酸化被膜が除かれているので、これを負極とした電池の初期活性化に際し、初回放電容量が増加し、初期活性化に要する充放電サイクル数が減少する。

【0006】

【実施例】 本発明の実施例につき詳述する。本発明の水素吸蔵合金電極の主体である水素吸蔵合金材料の種類は、LaNi<sub>5</sub>系合金、MnNi<sub>5</sub>系合金など任意のもので良い。要は、本発明の水素吸蔵合金電極を構成する水素吸蔵合金粒子は、その表面が塩酸処理を施されて居り、

その表面に生成の酸化被膜が除去されていることである。その酸化被膜の除去処理は、水素吸蔵合金電極の製造過程において、任意の段階で行うことができる。代表的な例としては、所定の配合組成から成る水素吸蔵合金インゴットを粉碎し、水素吸蔵合金粉末を得た段階で、該合金粉末を所定の濃度の塩酸に浸漬し、その合金表面に生成されている、例えば微量の酸化ランタン、水酸化ランタンなど酸化被膜を除去する処理を行うか、上記の合金粉末を用いて直ちに合剤を調製し、これを多孔集電板に圧着して電極を製造した後、該電極を塩酸に浸漬して、該電極を構成する合金粒子の表面の酸化被膜を該塩酸により除去することが考えられる。上記のいずれの場合も、塩酸浸漬処理後、水洗、乾燥する。

【0007】 次に、その実施例について説明する。

## 実施例1

市販のミッシュメタル、ニッケル、コバルト、アルミニウムの各粉末を所定の組成比、例えばMnNi<sub>4.0</sub>C<sub>0.5</sub>A<sub>10.5</sub>となるように秤量混合し、これらをアーチ溶解法により加熱溶解し、冷却して水素吸蔵合金のインゴットを得た。次でこれを粉碎して250メッシュ以下の粒子から成る水素吸蔵合金粉末を得た。次に、この合金粉末に対して、導電剤としてカーボニルニッケル粉末を15wt%、接着剤として四フッ化エチレン粉末を5wt%添加して混合し、この合剤を多孔集電板としてニッケル金網に圧着して板状水素吸蔵合金電極を製造した。本発明によれば、該電極を0.5Nの塩酸に室温で30分間浸漬し、次で水洗乾燥して、本発明の酸化被膜の除かれた水素吸蔵合金粒子から成る水素吸蔵合金電極Aとした。比較のため、かかる塩酸処理を施さない前記の従来法で製造した水素吸蔵合金電極を比較電極Bとした。尚、このように製造した両電極中の水素吸蔵合金粒子の重量は約1gであった。この夫々の電極を負極とし、ニッケル板を対極として組み合わせ、アルカリ電解液として30wt%の水酸化カリウム水溶液を用いて開放型の試験セルA'、B'を作製した。この試験セルA'、B'を用い、初回の充放電で取り出せる容量を確認した。またその夫々に充放電を繰り返して、容量が安定するまでに要した充放電サイクル数を調べた。充放電は、試験セルA'、B'の夫々を、6mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で水素吸蔵合金電極の電気化学的水素吸蔵量の130%まで充電した後、10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で水素吸蔵合金電極の電圧が-0.75V vs. Hg/HgOになるまで放電することによって行った。以上の充放電試験結果を下記表1に示した。

【0008】

【表1】

	初回放電容量 (mA h/g)	初期活性化 サイクル数※ (回)
試験セルA'	225 10	3
試験セルB'	167	5

※ 安定時の容量はいずれも 270 mA h/g

【0009】該表1から明らかなように、塩酸処理を施された本発明の水素吸蔵合金電極を用いた電池は、該塩酸処理を施されない従来の吸蔵合金電極を用いた電池に比し、初回放電容量が増加し、また、初期活性化回での充放電サイクル数が減少することが分る。

【0010】上記の塩酸処理は、室温で行ったが、塩酸を適当に加温し、処理温度を適当に高くすることにより、処理時間の短縮に効果がある。また、処理すべき合金表面の酸化被膜が除去され易い場合は、塩酸を更に水で希釈して用いることができ、処理すべき水素吸蔵合金の種類により、必要に応じ、塩酸濃度を高めて用いる。

【0011】実施例2

上記実施例1に記載したと同様にして得た粉碎直後の水素吸蔵合金粉末を室温の上記の0.5N塩酸に30分間浸漬し、次で、水洗、乾燥した。かくして、表面に生成

していた酸化被膜が除かれた水素吸蔵合金粒子から成る水素吸蔵合金粉末を得た。このように塩酸処理を施された水素吸蔵合金粉末を得た。次でこれを用い、上記と同様にして、本発明の水素吸蔵合金電極を製造した。これを負極として用いて上記と同じ試験セルを製造した。この試験セルについて上記と同様の充放電を繰り返した所、試験セルA' と同様に表1に示したと同様の結果を得た。

【0012】

【発明の効果】このように、塩酸により酸化被膜の除去処理を行った水素吸蔵合金粒子から成る水素吸蔵合金電極は、これを負極として水素ニッケル電池などのH-M電池を製造するときは、初回放電容量を向上せしめ、更には初期活性化に要する充放電サイクル数の減少をもたらし、生産性を向上する等の効果を有する。